

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-86640  
(P2002-86640A)

(43) 公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	B 4 F 1 0 0
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 2 1 0
C 0 8 L 25/00		C 0 8 L 25/00	4 J 0 0 2
// B 2 9 K 25:00		B 2 9 K 25:00	
B 2 9 L 9:00		B 2 9 L 9:00	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-284515(P2000-284515)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(71) 出願人 000183657  
出光石油化学株式会社  
東京都墨田区横綱一丁目6番1号  
(72) 発明者 木暮 真巳  
千葉県市原市姉崎海岸1番地1  
(72) 発明者 舟木 圭介  
千葉県市原市姉崎海岸1番地1  
(72) 発明者 内田 隆明  
千葉県市原市姉崎海岸1番地1  
(72) 発明者 新井 庸介  
千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地  
(74) 代理人 100078732  
弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン系樹脂積層フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価で透明性、耐熱性、耐油性、熱成形性などに優れ、しかも靱性の向上したスチレン系樹脂積層フィルムを提供すること。

【解決手段】 下記のA層及びB層から成るA層/B層/A層の層構成であり、層比が1/18/1~2/1/2、全ヘイズが10%以下であるスチレン系樹脂積層フィルム。

A層：結晶化度が20%以上のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体又はこの重合体を含有する重合体組成物からなる配向層。

B層：アタクチック構造のスチレン系重合体50~95重量%及びシンジオタクチック構造のスチレン系重合体のブレンド物又はこのブレンド物を含有する重合体組成物5~50重量%からなる層。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 下記のA層及びB層から成るA層/B層/A層の層構成であり、層比が1/18/1~2/1/2、全ヘイズが10%以下であるスチレン系樹脂積層フィルム。

A層：結晶化度が20%以上のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体又はこの重合体を含有する重合体組成物からなる配向層。

B層：アタクチック構造のスチレン系重合体50~95重量%及びシンジオタクチック構造のスチレン系重合体のブレンド物又はこのブレンド物を含有する重合体組成物5~50重量%からなる層。

【請求項2】 B層に用いるシンジオタクチック構造のスチレン系重合体の分子量がアタクチック構造のスチレン系重合体の分子量以下である請求項1記載のスチレン系樹脂積層フィルム。

【請求項3】 結晶化度が20%以上のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体又はこの重合体を含有する重合体組成物並びにアタクチック構造のスチレン系重合体50~95重量%及びシンジオタクチック構造のスチレン系重合体のブレンド物又はこのブレンド物を含有する重合体組成物5~50重量%を用い、熔融共押出後、延伸することを特徴とするスチレン系樹脂積層フィルムの製造方法。

【請求項4】 アタクチック構造のスチレン系重合体とのブレンド又は組成物に用いるシンジオタクチック構造のスチレン系重合体の分子量がアタクチック構造のスチレン系重合体の分子量以下である請求項3記載のスチレン系樹脂積層フィルムの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系樹脂積層フィルム及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、食品、薬剤、文具、日用品、バス、トイレタリー用品の包装用フィルム及び容器や産業用の各種フィルム、袋及び容器として有用なスチレン系樹脂積層フィルム及びその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、「SPS」と略称することがある。）延伸フィルムは、耐熱性、耐溶剤性、剛性、透明性、易カット性、デッドフォールド性、耐湿性、離型性などの各種特性に優れているため、その製造方法、フィルム特性、その用途について種々の提案がなされている。また、アタクチック構造のスチレン系重合体（以下、GPPSと略称することがある。）フィルムは、剛性、熱成形性、ヒートシール密着性に優れ、種々の用途に使用されている。また、その延伸フィルムは、透明性に優れている。さらに、本発明者らは、透明性、熱成形性などに優れたSPS/GPPS/SPS多層延伸フィ

ルムについて提案している。しかしながら、SPS単体の延伸フィルムは、包装用フィルムとしては高価であるという問題があり、GPPS延伸フィルムは、耐熱性及び種々の溶剤に対する耐性に問題があった。また、SPS/GPPS/SPS多層延伸フィルムは、熱成形性、透明性に優れ、安価であるが、薄物の包装用フィルムとして用いる場合に靱性が充分とは言えなかった。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、安価で透明性、耐熱性、耐油性、熱成形性に優れ、しかも靱性の向上したスチレン系樹脂積層フィルム及びその製造方法を提供することを目的とする。なお、本発明において、「熱成形性（熱加工適性）」が優れる」とは、熱成形前のフィルムあるいは予備加熱時に反りがなく（平面性）、熱成形時に破れ、デラミ等の問題を起こさず、成形品での反りがなく性質をいう。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、SPS/GPPS/SPSの層構成を有する積層フィルムのGPPS層にSPSを配合することにより、GPPS層中にSPSが網の目状に分散し、熱処理時のGPPS層の配向緩和を防止しうることを見出した。本発明は、このような知見に基づいて完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、下記のA層及びB層から成るA層/B層/A層の層構成であり、層比が1/18/1~2/1/2、全ヘイズが10%以下であるスチレン系樹脂積層フィルムを提供するものである。

A層：結晶化度が20%以上のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体又はこの重合体を含有する重合体組成物からなる配向層。

B層：アタクチック構造のスチレン系重合体50~95重量%及びシンジオタクチック構造のスチレン系重合体のブレンド物又はこのブレンド物を含有する重合体組成物5~50重量%からなる層。

さらに、本発明は、結晶化度が20%以上のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体又はこの重合体を含有する重合体組成物並びにアタクチック構造のスチレン系重合体50~95重量%及びシンジオタクチック構造のスチレン系重合体のブレンド物又はこのブレンド物を含有する重合体組成物5~50重量%を用い、熔融共押出後、延伸することを特徴とするスチレン系樹脂積層フィルムの製造方法を提供するものである。

**【0006】**

【発明の実施の形態】本発明のスチレン系樹脂積層フィルムは、前記のように、A層とB層とで構成され、A層をB層の両外面に積層した積層フィルムであって、該積層フィルムの層比が1/18/1~2/1/2で、全ヘイズが10%以下のものである。本発明の積層フィルム

において、A層は結晶化度が20%以上のSPS又はSPSを含有する重合体組成物からなる。SPSにおけるシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法( $^{13}\text{C}$ -NMR)により定量される。 $^{13}\text{C}$ -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示することができるが、本発明に言うSPSとは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、またポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0007】なお、これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(ジビニルベンゼン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

【0008】このようなSPSは、例えば不活性化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0009】更に、スチレン系共重合体におけるコモノ

マーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等を挙げることができる。特に、スチレン繰返し単位が80~100モル%、p-メチルスチレン繰返し単位が0~20モル%からなるスチレン系重合体が好ましく用いられる。

【0010】本発明において、SPSの分子量については特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上、3,000,000以下であるのが好ましく、特に50,000以上、1,500,000以下であるのが好ましい。ここで重量平均分子量が10,000未満であると、延伸が十分にできない場合がある。3,000,000を超えると、フィルムの外観不良(メルトフラクチャー)が生じやすい。さらに、分子量分布については、その広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能であるが、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.5以上、8以下であるのが好ましい。

【0011】上記SPSは、本発明のA層中に70~100重量%、さらには80~100重量%、特に90~100重量%含有されるのが好ましい。本発明の積層フィルムのA層としては、上記SPSに、本発明の目的を阻害しない範囲で、SPS以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、相溶化剤などを配合することができる。これらの配合剤は、A層中に0~30重量%、さらには0~20重量%、特に0~10重量%の範囲で配合してもよい。さらにA層には、必要に応じて各種添加剤を配合してもよい。以下これらの配合剤や添加剤について説明する。

【0012】(1-1) SPS以外の熱可塑性樹脂  
本発明で用いてもよいSPS以外の熱可塑性樹脂としては、直鎖状高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ポリブテン、1,2-ポリブタジエン、ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン及びこれらの共重合体に代表されるポリオレフィン系樹脂、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、HIPS、ABS、AS、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸グリシジルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-フマル酸共重合体に代表されるポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートをはじめとするポリエス

ル系樹脂、ポリアミド6、ポリアミド6, 6をはじめとするポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル、PPS等公知のものから任意に選択して用いることができる。これらの熱可塑性樹脂は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0013】(1-2) 熱可塑性エラストマー  
本発明で用いてもよい熱可塑性エラストマーの具体例としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン（登録商標）、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SEB）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-イソプレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体（SEP）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）などのスチレン系ゴム、さらにはエチレンプロピレンゴム（EPM）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、直鎖状低密度ポリエチレン系エラストマー等のオレフィン系ゴム、あるいはブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシェルゴム（ABS）、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム（MBS）、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアシェルゴム（MASS）、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム（MABS）、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシェルゴム（AABS）、ブタジエン-スチレン-コアシェルゴム（SBR）、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-シロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシェルゴム等のコアシェルタイプの粒子状弾性体、またはこれらを変性したゴム等が挙げられる。これらは一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0014】(1-3) 相溶化剤  
本発明で用いてもよい相溶化剤としては、例えば、スチレン構造を含む共重合体であって、分子中にスチレン構造を40モル%以上、好ましくは50モル%以上含む重合体が挙げられる。このような相溶化剤の具体例としては、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SEB）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-イソプレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体（SEP）、スチレ

ン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）などが挙げられる。これらはいずれもスチレン構造を50モル%以上含む重合体である。

【0015】(1-4) 各種添加剤

#### ① アンチブロッキング剤（AB剤）

アンチブロッキング剤としては、下記のような無機粒子又は有機粒子が挙げられる。無機粒子としては、IA族、IIA族、IVA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化合物、ハロゲン化合物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩並びにそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物及び天然鉱物粒子が挙げられる。

【0016】具体的には、弗化リチウム、ホウ砂（硼酸钠リウム含水塩）等のIA族元素化合物、炭酸マグネシウム、燐酸マグネシウム、酸化マグネシウム（マグネシア）、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、弗化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩（タルク）、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウム、硫酸カルシウム（石膏）、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、燐酸バリウム、硫酸バリウム、亜硫酸バリウム等のIIA族元素化合物、二酸化チタン（チタニア）、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム（ジルコニア）、一酸化ジルコニウム等のIVA族元素化合物、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等のVIA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等のVIIA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等のVIII族元素化合物、沃化第一銅等のIB族元素化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等のIIB族元素化合物、酸化アルミニウム（アルミナ）、水酸化アルミニウム、弗化アルミニウム、アルミノシリケート（珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト）等のIIIB族元素化合物、酸化珪素（シリカ、シリカゲル）、石墨、カーボン、グラファイト、ガラス等のIVB族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母（マイカ、キンウンモ）、パイロースズ等の天然鉱物の粒子が挙げられる。ここで、用いる無機粒子の平均粒径は0.1~10 $\mu$ mのものが好ましい。

【0017】有機粒子としては、テフロン（登録商標）、メラミン系樹脂、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、アクリル系樹脂、シリコン樹脂及びおおよそこれらの架橋体が挙げられる。なお、前記のような無機又は有機のAB剤は、一種のみを単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。

## 【0018】② 酸化防止剤

酸化防止剤としては、リン系、フェノール系、イオウ系等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの酸化防止剤は一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。さらに、2-〔1-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル〕エチル-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕なども好適に使用される。

## 【0019】③ 核剤

核剤としては、アルミニウムジ(p-*t*-ブチルベンゾエート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体等、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの核剤は一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0020】④ 可塑剤

可塑剤としては、ポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアミド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、シリコンオイル等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの可塑剤は一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0021】⑤ 離型剤

離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの離型剤は一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0022】⑥ プロセスオイル

本発明においては、伸度の向上のために、さらに40℃での動粘度が15~600mm<sup>2</sup>/sであるプロセスオイルを配合することが好ましい。プロセスオイルは、油種により、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイルに大別されるが、この中でもn-d-M法で算出されるパラフィン(直鎖)に関わる炭素数の全炭素数に対する百分率が60%以上パラフィン系オイルが好ましい。プロセスオイルの粘度としては、40℃での動粘度が15~600mm<sup>2</sup>/sが好ましく、15~500mm<sup>2</sup>/sが更に好ましい。プロセスオイルの動粘度が15mm<sup>2</sup>/s未満では伸度向上効果があるものの、沸点が低くSPSとの熔融混練、及び成形時に白煙、ガス焼け、ロール付着等の発生原因になる。また動粘度が600mm<sup>2</sup>/sを超えると、白煙ガス焼け等は抑制されるものの、伸度向上効果に乏しい。なおこれらのプロセスオイルは一種のみを単独で、又は二種以上

を組み合わせる用いることができる。

【0023】上記の各種添加剤の添加量は、A層中に、必要に応じて、好ましくは0~3重量%、より好ましくは0~1.5重量%の範囲で配合すればよい。また、上記の各種添加剤は、使用する重合体を用いてマスターバッチを作製して添加することもできる。

【0024】本発明におけるA層は、上記の組成のものであるとともに、結晶化度が20%以上、好ましくは25%以上、さらに好ましくは30%以上であることが必要である。ここで、結晶化度が20%未満であると、耐熱性、耐油性が充分でないことがある。A層の結晶化度を20%以上にする方法としては、例えば、後述する積層体の製造方法における、延伸、熱処理条件を調整することにより達成することができる。なお、結晶化度はA層に含まれるSPSに関する結晶化度であり、示差走査熱量計により測定することができる。なお、B層の両外面に存在する2つのA層は、同一の組成、性質であってよいが、上記の範囲内で互いに異なる組成、性質であってもよい。

【0025】本発明の積層フィルムのB層としては、アタクチック構造を有するスチレン系重合体(GPPS)50~95重量%とSPS5~50重量%から成るブレンド物あるいはこのブレンド物を含有する重合体組成物から成る層を用いる。ここでSPSの含有量が5重量%未満であると、靱性の向上が得られず、また、50重量%を超えると、熱成形性が不充分となる。本発明で用いるGPPSとは、工業的には塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの方法によるラジカル重合で得られるスチレン系重合体である。このようなラジカル重合で得られたポリスチレンは、通常アタクチック構造のもので立体規則性を有していない。また、ここで言うアタクチック構造のポリスチレンは、一種以上芳香族ビニル化合物からなる重合体、あるいは一種以上芳香族ビニル化合物と共重合可能な一種以上の他のビニル単量体の共重合体、これらの重合体の水素化重合体及びこれらの混合物であってもよい。

【0026】ここで芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン等があり、これらは一種または二種以上で使用される。これらのうち、好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、エチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレンが挙げられる。

【0027】共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、

プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-ブロモフェニル)マレイミド等のマレイミド化合物等がある。

【0028】このGPPSの分子量には特に制限はないが、一般的に重量平均分子量が100,000以上のものが用いられ、好ましくは150,000以上500,000以下である。ここで重量平均分子量が100,000未満のものでは、得られた積層フィルムの力学物性が低下し、好ましくない。

【0029】本発明のB層に用いるSPSは、A層のものと同等なものを用いることができる。ここで、B層に用いるSPSの重量平均分子量は、A層で用いるSPSの2倍以下であるのが好ましく、1.5倍以下がより好ましく、1.2倍以下であるのが特に好ましい。また、B層に用いるSPSの重量平均分子量(SPSMw)とGPPSの重量平均分子量(GPPSMw)の比SPSMw/GPPSMwは、0.3~1であるのが好ましい。この比が0.3未満及び1を超えると、SPSのGPPS中への分散性が不十分となり本発明の効果が得られにくい。

【0030】本発明のB層としては、上記GPPSに、本発明の目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、相溶化剤などの配合剤、さらには必要に応じて各種添加剤を配合してもよい。これらの具体例は、前記A層のところで述べたものを用いることができる。その配合割合についても同様である。なお、B層は、スチレン系重合体成分を70%以上、好ましくは80%、さらに好ましくは90%以上含むことが好ましい。スチレン系重合体成分が少ないと積層後の透明性が悪化したり、SPSを主成分とする層との密着性が不十分となり、熱加工時に層間剥離が生ずることがある。

【0031】本発明の積層フィルムは、上記A層とB層で構成されるが、A層/B層/A層の層厚みの比については、1/18/1~2/1/2、さらには1/18/1~3/2/3、特に1/18/1~1/1/1にするのが好ましい。ここでA層が相対的に薄すぎると、積層

フィルムの耐熱性、耐油性に問題が生じやすく、A層が相対的に厚すぎると、積層フィルムの熱加工性に問題が生じやすい。またA層の厚みは、1~500 $\mu$ m、さらには1~400 $\mu$ m、特に1~300 $\mu$ mが好ましい。A層が1 $\mu$ m未満では積層フィルムの耐熱性、耐油性に問題が生じやすく、500 $\mu$ mを超えると、積層フィルムの熱加工性に問題が生じやすい。

【0032】本発明のA層/B層/A層からなる積層フィルムの全ヘイズは、10%以下、好ましくは8%以下、さらに好ましくは6%以下である。全ヘイズが10%を超えると、フィルムの透明性、透視性が充分でなく、本発明の目的を達成できない。積層フィルムの全ヘイズを10%以下にするには、上記の各層の組成、各層の厚み比及び積層条件、延伸条件、熱処理条件などを適宜調整することにより達成できる。

【0033】本発明の多層フィルムは、従来用いられている種々の方法により製造することができるが、A層となる重合体又は重合体組成物とB層となる重合体ブレンド又は重合体ブレンドを含む組成物を熔融共押出し、次いで共延伸することにより効率よく製造することが出来る。ここで、B層のSPSとGPPSはドライブレンド材を用いてもよく、フィルムの端材を添加して用いてもよい。共押出方式は、特に制限はないが、フィードブロック方式、マルチマニホールド方式のいずれでもよく、ダイスはコートハンガーダイ、Tダイ、円環ダイなどを用いることができる。

【0034】熔融共押出後、冷却し、共延伸することでA層の結晶化度を向上させるとともに、透明性を発現させることができる。共延伸の方法としては、例えば一軸延伸、同時二軸延伸、逐次二軸延伸およびこれらを組み合わせた多段延伸法を用いることができる。なかでも本発明においては同時又は逐次二軸延伸法を用いることが好ましい。また、その場合の面積延伸倍率は3~20倍が好ましく、5~10倍がより好ましい。この共延伸温度は、90~200℃が好ましく、90~150℃がより好ましい。なお共延伸後、熱処理を行うことが好ましく、緊張下において、好ましくは100~270℃、より好ましくは150~270℃で、好ましくは1~30秒、より好ましくは1~60秒行えばよい。以上の方法により接着剤を用いることなく、層間密着性に優れ、透明性がより高い積層フィルムを製造することができる。なお、上記方法以外の方法として、それぞれ単体フィルムを作成し、それを接着剤を用いて積層してもよい。

【0035】本発明の積層フィルムの好ましい製造方法は上記の通りであるが、A層となる重合体又は重合体組成物とB層となる重合体又は重合体組成物の290℃、剪断速度10<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>における熔融粘度比が0.3~3であるのが好ましく、0.5~2であるのがより好ましい。両者の熔融粘度の比が0.3未満又は3を超える

と、共押出後の各層の界面が粗になり、目的とする透明性を有する積層体が得られにくい場合がある。

【0036】本発明の積層フィルムは、その用途について特に制限はなく、広く利用できるが、前記特性を有することから、例えば、食品、薬剤、洗剤、バス・トイレタリー用品、文具、日用品などの包装用フィルム、袋及び容器、離型フィルム、接着テープ、コンデンサー、誘電体などの産業用フィルムや容器などに特に有用である。

#### 【0037】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。なお、下記の実施例及び比較例で製造するフィルムの物性は、下記の方法で測定した。

#### ① 層の厚みと層厚みの比

フィルムの断面の偏光顕微鏡写真を撮影し、各層の厚みを測定した。各層の厚みから層厚みの比を計算した。

#### ② 結晶化度

積層フィルムを示差走査熱量計で20℃/分の昇温速度で測定された融解エンタルピー(ΔH<sub>f</sub>)、冷結晶化のエンタルピー(ΔH<sub>Tcc</sub>)を用いて次式により算出した。

$$\text{結晶化度}(\%) = 100 \times (\Delta H_f - \Delta H_{Tcc}) / (53 (\text{J/g}) \times \text{層中のSPS含量割合})$$

#### ③ 全ヘイズ

JIS K7105法に準拠して測定した。

#### 【0038】④ フィルムインパクト(靱性)

東洋精機社製のフィルムインパクトテスター(振り子式)を用い、衝撃頭1/2インチで測定した。

#### ⑤ 表層耐熱性

フィルム片を用い、JIS Z1707に準拠してヒートシール試験を行い、表層(SPS/PS積層体のSPS側)の外観変化のない上限温度を測定した。

#### ⑥ 耐油性

フィルム表面(SPS/PS積層体はSPS側)にMCオイルを塗布し、80℃、30分後の変化を測定した。測定結果は、次の基準で評価した。

○:ヘイズ値10%未満

×:溶解あるいはヘイズ値10%以上

#### ⑦ 熱成形性

浅野製作所製の熱成形機を用い、シート加熱温度150~200℃、型温度60℃でプラグアシスト真空圧空成形を行い、クラタン形状容器(絞り比0.2、展開倍率1.5倍)の型再現性を下記の基準で評価した。

○:外観、形状ともに良好な容器成形が可能

×:成形時破断、容器反り、デラミ(層剥離)のいずれかの不良が発生

【0039】また、実施例及び比較例で使用するSPS及びGPPSは、下記のとおりである。なお、重量平均分子量は、145℃、トリクロロベンゼン中でゲルパー

ミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したものである。

#### (a) SPS

SPS1:シンジオタクチック(スチレン-p-メチルスチレン)共重合体(出光石油化学社製)、p-メチルスチレン、12モル%、重量平均分子量230,000

SPS2:シンジオタクチック(スチレン-p-メチルスチレン)共重合体(出光石油化学社製)、p-メチルスチレン、7モル%、重量平均分子量290,000

SPS3:シンジオタクチック(スチレン-p-メチルスチレン)共重合体(出光石油化学社製)、p-メチルスチレン、15モル%、重量平均分子量170,000

SPS4:シンジオタクチックスチレン単独重合体(出光石油化学社製)、重量平均分子量220,000

SPS5:シンジオタクチックスチレン単独重合体(出光石油化学社製)、重量平均分子量300,000

#### 【0040】(b) GPPS

PS1:アタクチックポリスチレン(出光石油化学社製、商品名HH32)、重量平均分子量340,000

PS2:アタクチックポリスチレン(大日本インキ化学社製、商品名、UX600)、重量平均分子量440,000

PS3:アタクチックポリスチレン(出光石油化学社製、商品名HH30)、重量平均分子量270,000

#### 【0041】(c) 添加剤

・アンチブロッキング剤:アルミノシリケート(水澤化学製、シルトンAMT08)

・酸化防止剤:ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバスペシャリティケミカル社製、商品名IRGANOX 1010)

#### 【0042】製造例1(添加剤マスターバッチの調製)

SPS1にアンチブロッキング剤を10000ppm、酸化防止剤を20000ppm混合し、280℃で溶融押出後、ペレットとした。

#### 製造例2(B層用混練材の調製)

PS1(80重量%)とSPS1(20重量%)とを混合し、280℃で溶融押出後、ペレットとした。

#### 【0043】実施例1

SPS1(90重量%)と上記の添加剤マスターバッチ(10重量%)の混合物並びにPS1(80重量%)とSPS1(20重量%)の混合物を、それぞれ50mmφ単軸押出機300℃、50mmφ単軸押出機280℃で押出し、280℃に設定したフィードブロック、コートハンガーダイを介して押出し、85℃の冷却ロールで冷却してA層/B層/A層の3層未延伸シートを得た。この未延伸3層シートを連続的に縦方向に103℃で3.0倍に延伸し、次いで横方向に115℃で3.6倍に延伸後、200℃で幅方向に10%弛緩させながら4秒間熱処理を施した。得られた3層延伸フィルムの物性

を測定し、結果を第1表に示す。

【0044】実施例2

PS1(80重量%)とSPS1(20重量%)の混合物の代わりに、製造例2で調製した混練材を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

【0045】実施例3

PS1(80重量%)とSPS1(20重量%)の混合物の代わりに、PS1(50重量%)と実施例1で得られたフィルムの端材(50重量%)の混合材を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

【0046】実施例4

PS1(80重量%)とSPS1(20重量%)の混合物の代わりに、PS1(90重量%)とSPS1(10重量%)の混合物を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

【0047】実施例5

PS1(80重量%)とSPS1(20重量%)の混合物の代わりに、PS1(80重量%)とSPS3(20重量%)の混合物を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

【0048】実施例6及び7

実施例1において各押出機の出量を変更し、層比及び厚みの異なるフィルムを作成し、その物性を第1表に示す。

【0049】実施例8

SPS1、PS1の代わりにそれぞれSPS2、PS2を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

実施例9

SPS1の代わりにSPS4を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

【0050】実施例10

SPS1、PS1の代わりにそれぞれSPS5、PS2を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

実施例11

PS1の代わりにPS3を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

【0051】比較例1

PS1(80重量%)とSPS1(20重量%)の混合物の代わりに、PS1(100重量%)を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、3層延伸フィルムを製造し、その物性を第1表に示す。

比較例2

PS1のみを用い、アタクチックポリスチレン単層延伸フィルムを作成し、その物性を第1表に示す。

【0052】比較例3

SPS1(90重量%)と製造例1で調製したマスターバッチ(10重量%)の混合物のみを用い、シンジオタクチックポリスチレン単層延伸フィルムを作成し、その物性を第1表に示す。

比較例4

SPS1(90重量%)と製造例1で調製したマスターバッチ(10重量%)の混合物及びPS1を用い、未延伸シートの引取り速度を調整し、A層/B層/A層の3層未延伸フィルムを作成し、その物性を第1表に示す。

【0053】

【表1】



第 1 表

	B 層			A 層	層構成	層厚み ( $\mu$ )
	GPPS種	SPS 種	SPS 添加量 (wt%)			
実施例 1	PS1	SPS1	20	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 2	PS1	SPS1	20	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 3	PS1	SPS1	20	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 4	PS1	SPS1	10	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 5	PS1	SPS3	20	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 6	PS1	SPS1	20	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	3/4/3
実施例 7	PS1	SPS1	20	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	3/24/3
実施例 8	PS2	SPS2	20	SPS2	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 9	PS1	SPS4	20	SPS4	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 10	PS2	SPS5	20	SPS5	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
実施例 11	PS3	SPS1	20	SPS1	SPS/GPPS+SPS/SPS	4/12/4
比較例 1	PS1	—	—	SPS1	SPS/GPPS/SPS	5/10/5
比較例 2	PS1	—	—	—	GPPS単層	12
比較例 3	—	—	—	SPS1	SPS 単層	12
比較例 4	PS1	—	—	SPS1	SPS/GPPS/SPS	5/10/5

【0054】

【表 2】

第 1 表 (つづき)

	製造方法	SPS 層結晶 化度 (%)	全 ヘイズ
実施例 1	GPPS+SPSレットルフ、 共押出、共延伸、熱処理	47	1.2
実施例 2	GPPS+SPS溶融混練、 共押出、共延伸、熱処理	46	1.2
実施例 3	GPPS+多層フィルム端材レットルフ、 溶融混練、共押出、共延伸、熱処理	47	1.1
実施例 4	実施例 1 と同	47	1.2
実施例 5	実施例 1 と同	47	1.3
実施例 6	実施例 1 と同	47	0.9
実施例 7	実施例 1 と同	47	1.7
実施例 8	実施例 1 と同	47	1.3
実施例 9	実施例 1 と同	51	1.4
実施例 10	実施例 1 と同	53	1.6
実施例 11	実施例 1 と同	45	1.4
比較例 1	共押出、共延伸、熱処理	47	1.2
比較例 2	押出、延伸	—	1.1
比較例 3	押出、延伸、熱処理	49	0.8
比較例 4	共押出	5	1.9

【0055】

【表3】

第1表 (つづき)

	引張り 強度 (J/m)	表層 耐熱性 (℃)	耐油性	熱成形 性
実施例1	14,000	200	○	○
実施例2	18,000	200	○	○
実施例3	15,000	200	○	○
実施例4	12,000	200	○	○
実施例5	15,000	200	○	○
実施例6	21,000	200	○	○
実施例7	10,500	200	○	○
実施例8	13,000	200	○	○
実施例9	15,000	230	○	○
実施例10	13,000	230	○	○
実施例11	7,800	200	○	○
比較例1	5,500	200	○	○
比較例2	1,300	90	×	○
比較例3	31,000	200	○	×
				破れ
比較例4	500	90	×	○

【0056】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは、安価で透明性、耐熱性、耐油性、熱成形性に優れ、しかも靱性が向上しており、食品、薬剤、洗剤、バス・トイレタリー用品、文具、日用品などの包装用フィルム、袋及び容器、離型フィルム、接着テープ、コンデンサー、誘電体などの産業用フィルムや容器などに特に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK12A AK12B AK12C AL05A  
AL05C BA03 BA10A BA10C  
BA16 BA25 BA26 EH20 EJ37  
EJ38 GB15 GB16 GB17 JA07B  
JA11A JA11B JA11C JA12B  
JB07 JJ03 JK01 JK06 JL01  
JL04 JL11 JN01 YY00 YY00A  
YY00B YY00C  
4F210 AA13 AC03 AD20 AG03 QA02  
QA03 QC01 QC05 QC06 QG01  
QG15 QG18 QW11  
4J002 BC011 BC012 BC031 BC032  
BC111 BC112 GF00